

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-158954

(P2001-158954A)

(43)公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F.I	テマコード(参考)
C 2 3 C 4/06		C 2 3 C 4/06	4 K 0 3 1
4/02		4/02	
4/10		4/10	

審査請求 未請求 請求項の数15 書面 (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平11-376102

(22)出願日 平成11年12月1日(1999.12.1)

(71)出願人 390030823

日鉄ハード株式会社

東京都中央区八重洲1丁目3番8号

(71)出願人 500017438

株式会社タカヨシ

三重県松阪市小黒田町460-1

(72)発明者 佐藤 隆夫

東京都中央区八重洲一丁目3番8号 日鉄

ハード株式会社内

(74)代理人 100095854

弁理士 星野 昇

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法およびその溶射皮膜を有する部材

(57)【要約】

【課題】 貫通気孔のない溶射皮膜形成方法の提供

【解決手段】 溶射用の前加工をした基材表面に、ガラス質形成成分を溶解または懸濁した液(A液)を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または必要に応じて900℃以下の温度で焼成することにより下地ガラス質となる皮膜を形成し、該下地ガラス質用皮膜上に、前記A液にSiおよび金属の酸化物セラミックス粉末を、ガラス質皮膜形成後の皮膜体積比で5～80%の割合となる量で含有させた液(B液)を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または900℃以下の温度で焼成することにより皮膜を形成し、この皮膜上にSiまたはその他金属の酸化物からなるセラミックス皮膜形成材料を溶射し、貫通気孔のない複合皮膜を得る。

【効果】 溶融金属、酸、アルカリあるいは腐食性ガスに対して優れた耐食性を示し、これらの環境に使用する基材の使用寿命が著しく向上される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶射用の前加工をした基材表面に、ガラス質形成成分を溶解または懸濁した液（A液）を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または必要に応じて900℃以下の温度で焼成することにより下地ガラス質となる皮膜を形成し、該下地ガラス質用皮膜上に、前記A液にSiおよび金属の酸化物セラミックス粉末を、ガラス質皮膜形成後の皮膜体積比で5～80%の割合となる量で含有させた液（B液）を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または900℃以下の温度で焼成することにより皮膜を形成するか、または、基材表面上にはじめからA液にSiおよび金属の酸化物セラミックス粉末を、ガラス質皮膜形成後の皮膜体積比で5～80%の割合となる量で含有させた液（B液）を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または900℃以下の温度で焼成することにより皮膜を形成し、これらの皮膜上にSiおよびその他金属の酸化物からなるセラミックス皮膜形成材料を溶射し、貫通気孔のない複合皮膜を得ることを特徴とする貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項2】 セラミックス皮膜を溶射形成した最上層に、さらに単一金属または合金または金属とセラミックスからなるサーメットの溶射皮膜を形成して複合皮膜とする請求項1記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項3】 ガラス質形成成分液塗布前の基材表面に、アンダーコートとして金属皮膜形成材料又はサーメット皮膜形成材料を溶射する請求項1または2記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項4】 ガラス質皮膜形成液の塗布、乾燥および焼成処理として、同種液を単独に繰り返し塗布含浸するか、または異種液を組み合わせて繰り返し塗布含浸するか、あるいはこれに焼成処理を組み合わせて繰り返し行う請求項1、2または3記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項5】 複合皮膜を形成後、有機系または無機系封孔剤液を塗布、乾燥硬化または焼成して封孔処理する請求項1ないし4のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項6】 下地ガラス質皮膜形成成分の塗布液（A液）が、ガラスライニング用の各種酸化物を形成する原料からなるもの、ガラスライニング用の各種酸化物を主成分とするもの、またはこれらを加熱し、ガラス化したのち粉砕し、微粉化した粉体を含み、ガラス質皮膜形成成分はガラス質100質量%、またはセラミックス、サーメット、金属または合金、天然鉱物または天然鉱物の加工物のいずれかの粉末を合計で70体積%以下塗布液（A液）中に含有し、さらに下地ガラス質皮膜の上に形成するガラス質成分の塗布液（B液）が、A液にSiおよび金属の酸化物セラミックス粉末を、ガラス質皮膜形

成後の皮膜体積比で5～80%の割合となる量で含有させた液（B液）である請求項1ないし5のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項7】 下地ガラス質皮膜形成後のガラス質皮膜成分中の各種主成分酸化物が、 SiO_2 ：30～80モル%、 Al_2O_3 ：8モル%以下、 ZrO_2 ：10モル%以下、 TiO_2 ：15モル%以下、 B_2O_3 ：25モル%以下、 R_xO_y ：15～10モル%（ただしRはアルカリ金属、アルカリ土類金属、Cr、Pbのうち1種以上を、Oは酸素を示し、x、yは原子数を示す。）である請求項1ないし6のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項8】 下地ガラス質皮膜形成の液（A液）が、金属アルコキンド等の有機金属化合物含有溶液または有機または無機金属ポリマーのどちらかを含有する溶液あるいはその両方を含む溶液またはこれらにセラミックス、サーメットまたは単一金属または合金または天然鉱物等の微細無機質粉末を70体積%以下含有させた液であり、さらにその上にコーティングするB液がそのA液にSiおよび金属の酸化物セラミックス粉末を、ガラス質皮膜形成後の皮膜体積比で5～80%の割合となる量で含有させた液（B液）である請求項1ないし5のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項9】 形成されたガラス質皮膜の厚さが5～500μmである請求項1ないし8のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項10】 ガラス質皮膜形成後、上盛りするSiおよびその他金属の酸化物からなるセラミックス皮膜が、① Al_2O_3 、 Al_2O_3 - TiO_2 、 ZrO_2 - Y_2O_3 、 CaO - SiO_2 、 Al_2O_3 - ZrO_2 、 Cr_2O_3 - Al_2O_3 、 Cr_2O_3 のいずれかであるもの、またはそれが95質量%以上の主成分であるもの、②Al、Ti、Cr、Feの内の1種以上とSc、Yおよび希土類金属の1種以上とからなる複酸化物からなるもの、③前記複酸化物を5質量%以上含有し残部は①の酸化物からなり、その他不可避不純物よりなる請求項1ないし9のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項11】 ガラス質形成成分液塗布前の基材表面に溶射するアンダーコート用皮膜材料主成分が、Ni、Cr、Co、Al、Y、Feの内の1種以上からなる単一金属または合金、またはこれら単一金属または合金と Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Cr_3C_2 、WC、 ZrB_2 、WB、 CrB_2 の1種以上とからなるサーメット材料である請求項3ないし10のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項12】 セラミックス溶射層の上の最上層に溶射される皮膜形成材料主成分が、Ni、Cr、Mo、Fe、Co、Mn、W、Y、Ti、Nb、Alの1種以上からなる単一金属または合金、または前記単一金属また

は合金と Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 WC 、 Cr_3C_2 、 NbC 、 WB 、 CrB_2 、 TiB_2 、 MoB 、 ZrB の1種以上と不可避不純物で構成されるサーメットである請求項2ないし11のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項13】 基材上に形成された全皮膜の厚さが合計20～700 μm である請求項1ないし12のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項14】 下地ガラス質皮膜形成の液(A液)が、有機金属ポリマーからなる液で、かつ有機金属ポリマーおよび無機金属ポリマーが化学的に結合した状態の液を主成分とし、これをコーティングしたのち、比較的低い温度で加熱するか、またはあらかじめ加えた硬化剤による常温での重合反応により一部の有機成分がセラミックスと化学的に結合した状態のガラス質皮膜が形成される請求項1ないし5または8ないし13のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、腐食性溶液に曝されたり腐食性ガスに曝されても、耐食性があり、かつ耐磨耗性が要求される溶射皮膜、特に酸、アルカリ等の薬品水溶液、海水等の塩化物含有液、硫化物含有液や腐食性ガスに対して強い抵抗力を持ち、かつ耐高電圧性や耐コロナ放電性の皮膜となりうる貫通気孔のない溶射皮膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明は先に提案された、a. 特開平8-158034号公報記載の発明をさらに改善したものである。

【0003】また、使用目的を特定した貫通気孔のない皮膜を得る方法として、b. 特開平9-291376号公報がある。この先行例に開示された発明は、基材表面に形成された酸化防止金属皮膜と、この酸化防止皮膜上に融着形成されたガラス状物質の皮膜と、このガラス皮膜の上に金属、金属合金、金属酸化物、金属炭化物からなる群から選択される材料で被覆されたコーティング層からなるガラス皮膜ロールである。

【0004】c. 特表平7-502071公報(国際公開番号WO92/22676)(この番号のような公告公報は見当らない。)では、金属表面にガラス質エナメル被覆を施し、その上に高温時に微軟化する金属または合金層を吹き付け形成することが提案された。この方法はガラスエナメル被覆を施すことが目的で、その上に金属または合金の吹き付け層を設けて強度を確保しようとするものである。したがって、ガラスエナメル層に金属を密着させるため、ガラス質エナメル溶射層を、基材を高温にして吹き付けを行うこと、その後ピーニングを行うか、更にガラスエナメル質の第2被覆をすることで

目的を達成しようとしていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記先行技術において、a. 発明は最終厚みに達するまでの溶射皮膜形成段階において、皮膜に対する封孔処理を行い、さらに溶射皮膜形成を継続するもので、従来法に比べれば耐食性の向上はあるものの苛酷な使用条件ではまだ十分な効果は期待できなかった。またb. 発明ではガラス皮膜の形成を溶射によることを前提としており、ガラス皮膜の貫通気孔を皆無にできない欠点があった。また、ガラス状物質の皮膜は、主として金属酸化物から成り立っているが、その上の金属、金属合金、金属酸化物、金属炭化物からなる溶射材とは、溶射による結合力に乏しくて溶射歩留まりが悪く皮膜が剥離しやすい欠点があった。そして、ガラス皮膜を溶射によって形成する前に基材の酸化を防ぐため、下地に金属、サーメット等の溶射皮膜をアンダーコートすることが必須であり、コスト的に高価となる欠点があった。そしてc. 発明ではガラスエナメル質あるいは珪瑯質のこの皮膜は前記のとおり酸化物が主体であり、金属とは親和性がないので界面での密着性が十分でなく、被覆層全体としての強度が劣るものであった。本発明は前記従来技術における問題点を解消し、安価な貫通気孔のないガラス質皮膜を使って、緻密な溶射皮膜を形成する方法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、必要に応じてアンダーコートを設けた基材表面へSiおよび金属の酸化物セラミックス粉末がまじった緻密なガラス質皮膜を形成し、その表面にセラミックス溶射皮膜を形成して複合皮膜とするが有効であることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0007】前記の知見に基づいてなされた本発明は、溶射用の前加工をした基材表面に、ガラス質形成成分を溶解または懸濁した液(A液)を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または必要に応じて900℃以下の温度で焼成することにより下地ガラス質となる皮膜を形成し、該下地ガラス質用皮膜上に、前記A液にSiおよび金属の酸化物セラミックス粉末を、ガラス質皮膜形成後の皮膜体積比で5～80%の割合となる量で含有させた液(B液)を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または900℃以下の温度で焼成することにより皮膜を形成し、これらの皮膜上にSiおよびその他金属の酸化物からなるセラミックス皮膜形成材料を溶射し、貫通気孔のない複合皮膜を得ることを特徴と

する貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法を要旨としている。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の構成と作用を説明する。本発明においては、最外層のセラミックス皮膜溶射前に、基材表面にガラス質皮膜を形成するものであり、ガラス質形成原料を溶媒に溶かした溶液を使用し、刷毛塗り、噴霧機等でコーティングする。さらにこのガラス質形成成分液（A液）にSiおよび金属の酸化物セラミックス粉末を、ガラス質皮膜形成後の皮膜体積比で5～80%の割合となる量で含有させた液（B液）を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、そして、それを必要に応じて乾燥し、焼成する。焼成手段としては、赤外線ランプ加熱、炉加熱、バーナー加熱等が使用でき、ガラス質の材料、被コーティング物の形状等により選択する。こうして形成されたガラス質皮膜は貫通気孔がなく、マイクロ割れのないものとして行うことができる。この場合、焼成温度はガラス形成材料によって変わってくるので、その材料に応じた温度を選択するが、900℃以下であって、ガラス質あるいは珪瑯質の皮膜は乾燥または加熱で脱溶媒処理される。また、熔融状態となったり化学変化をして基材表面を貫通気孔のない、しかもこのあと溶射するセラミックスとも親和性の高い皮膜で覆うことができる。この場合皮膜厚さは後続の溶射処理により破壊されない程度であることが必要であり、薄すぎるとガラス質皮膜形成の意義がなくなるので好ましくは5～500μmとなるように処理する。とくに塗布による皮膜形成が貫通気孔がなく皮膜を薄くできると共に後盛り層との結合力を改善できることがわかった。5μm未満ではガラス質皮膜の効果がなく、500μmを超えると溶射時の加熱冷却による内部応力が増加し、皮膜破壊の傾向が大きくなる。

【0009】ガラス質皮膜の基材への密着性を高める必要がある場合は、基材表面の粗度を安定して形成するためにアンダーコートとして、セラミックスと金属の混合したサーメットまたは金属層の溶射を行う。基材の熱膨張係数が大きく、熱応力が大きくなったり、腐食性の高い環境の場合にはこのアンダーコートが効果を発揮する。アンダーコート皮膜形成材料として好ましいものはNi、Cr、Co、Al、Y、Feの内の1種以上からなる単一金属または合金、またはこれら単一金属または合金と、Cr₂O₃、Al₂O₃、TiO₂、Cr₃C₂、WC、ZrB₂、WB、CrB₂の1種以上と不可避不純物からなるサーメット材料である。

【0010】ガラス質皮膜形成液の塗布、乾燥または焼成処理を単独にまたは組み合わせで複数回行うことによって皮膜の緻密性を完全なものにすることができる。好ましいガラス質皮膜形成液（A液）としては、主としてガラスライニング用の各種酸化物を形成する原料からなるもので、ガラス質100%のもの、未熔融固分を懸

濁したガラスと懸濁セラミックスからなるもの、または単味金属あるいは合金を70質量%以下ガラス質に混合または熔融させたものからなっている。

【0011】ガラス質皮膜形成液（A液）の構成成分としては、焼成後にSiO₂：30～80モル%、Al₂O₃：8モル%以下、ZrO₂：10モル%以下、TiO₂：15モル%以下、B₂O₃：25モル%以下、R_xO_y：15～10モル%（ただしRはアルカリ金属、アルカリ土類金属、Cr、Pbのうち1種以上を、Oは酸素を示し、x、yは原子数を示す。）となるようにされている。

【0012】すなわち、ガラス質のコーティング材料の成分は、

①ガラスマトリックス主成分形成剤であるSiO₂

②中間成分であるAl₂O₃、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、その他MoO₃、WO₃

③マトリックスへの付加成分である1価アルカリ金属酸化物（R₂O）のNa₂O、K₂O、Li₂O等、2価アルカリ土類金属酸化物（RO）のMgO、ZnO、SrO、BaO等その他Cr₂O₃、B₂O₃、PbO等の3成分系から各々少なくとも1種類以上のガラス成分を選びこれらを主成分として構成する。

【0013】これら酸化物はSiO₂を主成分として融点および軟化温度の低いガラス質を形成し、上層溶射粒子による破壊を受けにくくするために選定される。ガラス質皮膜を形成する塗布剤の成分は供用する雰囲気、環境などにより調整する。例えばアルカリ溶液用に供する部材では、ZnOあるいはZrO₂を加えればよい。また、耐熱性を求める場合にはSiO₂の比率を高くするか、アルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物の量を少なくする。酸性溶液への供用の場合には全般的に耐酸性は十分あるが、Al₂O₃、B₂O₃等は少なめの方がよい結果が得られる。

【0014】またガラス質皮膜形成液（A液）の構成成分としては、Siまたは金属成分がアルコキシドとなってアルコール中に溶解したような有機金属化合物溶液、あるいは無機系、有機系ポリマーに金属成分が結合したポリマー溶液、さらにこれらに微粒子が懸濁したゲル状液も適当である。微粒子が多い場合には、均質なガラス質皮膜ができないので、微粒子分は80質量%以下とする。ゲル状液の生成は溶質分を過飽和にすることで容易に得ることができ、この方法が簡便である。

【0015】また上記の溶液が有機金属ポリマーからなる液であって、有機金属ポリマーおよび無機金属ポリマーが化学的に結合した状態のものを主成分とし、これを塗布したのち、400℃以下のような比較的低温で加熱し、重合反応を起こさせるか、またはあらかじめ加えておいた硬化剤の作用により常温で重合反応を起こさせ、一部の有機成分がセラミックスと化学的に結合した状態のガラス質皮膜が形成されるものも有効である。

【0016】また基材上へ金属あるいはサーメットのアンダーコート溶射を行わず、直接ガラス質を製膜し、その上にセラミックス層を中盛りし、ついで表層の金属またはサーメット溶射を行ない、仕上げ層とする場合も、またアンダーコート溶射を行なう場合も本発明に含まれるもので、いずれの場合も、ガラス質皮膜の接着性を向上させるために、 CoO や NiO 等の酸化物を含むガラス質形成塗布剤を塗布してからガラス質皮膜を形成するとよい場合がある。

【0017】前記ガラス質皮膜形成後に、その表面に金属酸化物セラミックス層を溶射して形成する。第2層となる金属酸化物セラミックス溶射材料は、ガラス質皮膜の熔融温度より熔融温度が高く、両者の接合面はお互いに親和性があり、いわゆるセラミックスののり付け状態になるように材料成分を選定し、かつ、適切な耐熱性と熱膨張係数となるように選定する。

【0018】またガラス皮膜層にマイクロ割れが発生しないように溶射条件を選定することも重要であり、高速ガス溶射機よりもプラズマ溶射機の方が適している。セラミックス溶射が強力すぎる場合にはガラス質皮膜を剥離してしまうので、とくにセラミック材料成分とし初層溶射条件の選定は重要である。このセラミック層の厚さは、後続の金属またはサーメットの溶射層との結合力、剥離性に影響するので、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲とする。

【0019】前記セラミックス皮膜を構成する酸化物の形態としては、① Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Cr_2O_3 のいずれかであるもの、またはそれが95質量%以上の主成分であるもの、② Al 、 Ti 、 Cr 、 Fe の内の1種以上と Sc 、 Y および希土類金属の1種以上とからなる複酸化物からなるもの、③前記複酸化物を5質量%以上含有し残部は①の酸化物からなり、その他不可避不純物よりなるものである。

【0020】上記酸化物はあらかじめ溶射材料でこの複酸化物を形成しておけば、溶射時の高温でも複酸化物の形をとりうるし冷却後の皮膜中でも複酸化物の形態となっており、それぞれの酸化物が溶射中に一部この形となり、この場合多くは熔融温度が低く、とくに希土類酸化物との結合により皮膜強度が向上するため、5モル%以上の複酸化物含有により効果が現れる。

【0021】必要に応じ、前記セラミックス皮膜上に、最表層を構成する単一金属または合金または金属とセラミックスからなるサーメットの溶射皮膜を形成して複合皮膜とする。これにより下部のガラス質皮膜には気孔がないので、皮膜表面より基材に貫通する気孔は生成しないようにすることができる。この最表層は変形能があるため、皮膜厚さは比較的任意に選定できる。しかし、厚すぎる場合には熱膨張、収縮力が大きくなりすぎ、下層

皮膜を破壊する傾向があるため、全膜厚は $20 \sim 700 \mu\text{m}$ の範囲が適当である。

【0022】最表層皮膜形成材料としては、 Ni 、 Cr 、 Mo 、 Fe 、 Co 、 Mn 、 W 、 Y 、 Ti 、 Nb 、 Al の1種以上からなる単一金属または合金、または前記単一金属または合金と Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 WC 、 Cr_3C_2 、 NbC 、 WB 、 CrB_2 、 TiB_2 、 MoB 、 ZrB の1種以上と不可避不純物で構成されるサーメットである。

【0023】好ましい金属成分は使用環境にもよるが、 Ni 、 Cr 、 Co 、 Y 、 Al 等である。セラミックス成分はどちらかといえば金属成分と反応性のある炭化物、硼化物が好ましい。

【0024】複合皮膜を形成後、セラミックス形成材料を含む封孔剤あるいは有機系封孔剤の溶液を用いて、塗布、乾燥あるいは焼成して封孔処理を行ってもよい。その結果表面層は一段と緻密化され、本発明の目的が容易に達成される。封孔剤としては、金属のアルコキシドアルコール系溶液、クロム酸系、水ガラス系、これらのコロイド分散液、樹脂系のものなどが使用される。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により形成された複合皮膜は、基材に施されるガラス質皮膜上に、セラミック溶射皮膜が形成され、場合によりさらに仕上層として金属またはサーメット溶射皮膜がコーティングされているから、貫通気孔がなく、塩、酸、アルカリ等の腐食性液あるいは腐食性ガスに対して優れた耐食性を示し、これらの環境に使用する基材の使用寿命が著しく向上されて工業的価値が大きく、産業上極めて有用である。

【0026】

【実施例】前記した本発明の優れた効果について実施例により具体的に説明するが、これによって本発明が限定されることはない。

実施例

後述する実施例に示すように、ガラス質皮膜例、溶射皮膜例および封孔処理例の組合せサンプルを用意し、実験に供した。

【0027】ガラス質皮膜例（化学成分は質量%）

（1）ガラス質皮膜例1（G-1）

シリコン系金属アルコキシドおよびジルコニア系金属アルコキシドを3:1の割合で混合した30%エタノール溶液に、イットリウム安定化 ZrO_2 の粉末（ $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 径）10%加えたものをスプレー塗布したのち乾燥し、 500°C 、1時間焼成する。これを3回繰り返して $50 \mu\text{m}$ 厚の皮膜を形成

（2）ガラス質皮膜例2（G-2）

SiO_2 および Al_2O_3 とエポキシ系有機化合物が化合してなる有機金属ポリマー（商品名TX-300:

【株】タカヨシ社製）にアミン系硬化剤1.5%を加

え、シンナーを10%添加して希釈し、エアスプレーにより100 μ m/回の厚さにコーティングする。乾燥後20 $^{\circ}$ C/時間で昇温後、180 $^{\circ}$ C、4時間焼成。これを2回繰り返して200 μ m厚、3回繰り返して300 μ m厚、5回繰り返して500 μ m厚の皮膜を形成後さらに上記TX-300に Al_2O_3 粉末(5~30 μ m粒径)を20体積%加えてよく混合したのち、アミン系硬化剤1.5%とシンナー10%を加えて希釈し、エアスプレーにより100 μ mの厚さにコーティングし、乾燥後20 $^{\circ}$ C/時間で昇温し、180 $^{\circ}$ Cで4時間焼成して皮膜を形成

【0028】(3) ガラス質皮膜例3 (G-3)

ジフェニルオキシド基をもつシリコンポリマーからなる有機金属ポリマーの有機溶媒溶液に、層状珪酸塩鉱物粉末を加えて混合したコーティング剤(商品名TX-400:[株]タカヨシ社製)に硬化剤を加え、シンナーを15%添加して希釈し、エアスプレーにより100 μ m/回の厚さにコーティングする。常温で4時間乾燥後、同様にして2層目100 μ m/回、3層目100 μ mについては、TX-400に SiO_2 粉末(1~10 μ m粒径)を10体積%加えてよく混合したのち、アミン系硬化剤1.5%とシンナー10%を加えて希釈し、エアスプレーにより100 μ mの厚さにコーティングをした後、3日間常温で乾燥硬化させて皮膜を形成

(4) 耐高温ガス腐食用ガラスコーティングフリット (G-4)

Na_2O 、 K_2O :17モル%、 MgO 、 CaO :9モル%、 Al_2O_3 :4モル%、 ZrO_2 :4モル%、 B_2O_3 :15モル%、 SiO_2 :44モル%その他7モル%となるように原料粉末を配合し、スリップ粘性調整添加剤と水を加え、湿式ミルにて混合し、ミル引きしたもの(商品名TX-800:[株]タカヨシ社製)を50 μ m厚にスプレー塗布、乾燥後、さらにTX-800に SiO_2 粉末(1~40 μ m粒径)を10体積%加えてよく混合したものを厚さ20 μ mにスプレー塗布乾燥したのち800 $^{\circ}$ C、1時間焼成

【0029】(5) 耐酸用ガラスコーティングフリット (G-5)

Na_2O 、 K_2O :17.5モル%、 MgO 、 CaO :2.5モル%、 Al_2O_3 :0.5モル%、 ZrO_2 :2.5モル%、 B_2O_3 :9モル%、 SiO_2 :63モル%その他5モル%となるように原料粉末を配合し、スリップ粘性調整添加剤と水を加え、ミル引きしたものを50 μ m厚にスプレー塗布、乾燥後、さらに上記コーティングフリットにイットリウム安定化 ZrO_2 粉末(10~40 μ m粒径)を15体積%加えてよく混合したものを厚さ20 μ mにスプレー塗布乾燥したのち870 $^{\circ}$ Cで1時間焼成

(6) 耐熱用ガラスコーティングフリット (G-6)

Na_2O 、 K_2O :17.5モル%、 MgO 、 CaO : 50

2.5モル%、 Al_2O_3 :0.5モル%、 ZrO_2 :2.5モル%、 B_2O_3 :9モル%、 SiO_2 :63モル%その他5モル%となるように原料粉末を配合し、スリップ粘性調整添加剤に20%の Cr_2O_3 (15~45 μ m粒径)と水を加え、湿式ミルにより混合したものを皮膜70 μ m厚にスプレー塗布、乾燥後、870 $^{\circ}$ Cで1時間焼成

(7) ガラス質皮膜例7 (G-7)

ポリシランからポリカルボシランを熱分解転位反応で製造する際に、チタニア系金属アルコキシドを加えてポリチタノカルボシランをつくり、有機溶剤を加えた40%溶液を刷毛塗りして70 μ m厚にコーティング後、乾燥し、さらに上記溶液に10体積%の Al_2O_3 粉末(5~30 μ m粒径)を加えてよく混合したものを刷毛塗りで30 μ m厚にコーティング後、乾燥し、830 $^{\circ}$ Cに加熱焼成

【0030】溶射皮膜例(化学成分は質量%)

(1) アンダーコート溶射例1 (U-1)

WC-12%Co-30%WB

粒度10~50 μ m、スプレー造粒パウダーを高速ガス溶射により50 μ m膜厚となるように溶射

(2) アンダーコート溶射例2 (U-2)

Cr_3C_2 -25%NiCr

粒度10~45 μ m、スプレー造粒パウダーを高速ガス溶射により50 μ m膜厚となるように溶射

(3) アンダーコート溶射例3 (U-3)

CoNiCrAlY(32%Ni、21%Cr、8%Al、0.5%Y、残部Coの市販品)

粒度10~50 μ m、スプレー造粒パウダーを高速ガス溶射により50 μ m膜厚となるように溶射

(4) アンダーコート溶射例4 (U-4)

8% Y_2O_3 入り部分安定化ジルコニア(8YZ)市販品をプラズマ溶射により50 μ m膜厚となるように溶射

(5) アンダーコート溶射例5 (U-5)

Ni-5%Al、ニッケル粒のそと側をアルミニウムで被覆した市販のパウダーをプラズマ溶射により50 μ m膜厚となるように溶射

(6) アンダーコート溶射例6 (U-6)

Al_2O_3 -3% TiO_2 市販品(通称グレイアルミナ)の溶射粉末をプラズマ溶射により30 μ m膜厚となるように溶射

【0031】(7) トップコート溶射例1 (T-1)

Cr_2O_3 と Y_2O_3 を同モルずつ混合し、成形後、酸化雰囲気中で1600 $^{\circ}$ C、4時間焼成し、これを粉碎分級して粒度10~45 μ mの粉末にした溶射材料をプラズマ溶射機により30 μ m膜厚となるように溶射

(8) トップコート溶射例2 (T-2)

Al_2O_3 -10% TiO_2 (市販品)

上記溶射材料をプラズマ溶射機により50 μ m膜厚となるように溶射

(9) トップコート溶射例3 (T-3)

 Cr_2O_3 -20% YCrO_3 の溶射

トップコート溶射例1の YCrO_3 粉末を得る場合、 Cr_2O_3 と Y_2O_3 を5:1のモル比で混合し製造した粉末を、プラズマ溶射機により30 μm 膜厚となるように溶射

この粉末のX線回折による分析では、 YCrO_3 と Cr_2O_3 以外のピークは認められていない。

【0032】(10) トップコート溶射例4 (T-4)

 Cr_3C_2 -25% NiCr の溶射

アンダーコート溶射例2 (U-2) と同じパウダーで同様の溶射

(11) トップコート溶射例5 (T-5)

 Al_2O_3 の溶射

市販のホワイトアルミナのプラズマ溶射用粉末を用いて、プラズマ溶射機により、それぞれの膜厚に溶射 (100、300、600 μm)

【0033】(12) トップコートなし溶射例1 (C-1)

トップコート溶射例1 (T-1) と同じパウダーで同様のプラズマ溶射機により50 μm または100 μm 膜厚となるように溶射

(13) トップコートなし溶射例2 (C-2)

 Al_2O_3 -10% TiO_2 (市販品)

上記溶射材料をプラズマ溶射機により50 μm 膜厚となるように溶射

(14) トップコートなし溶射例3 (C-3)

 Cr_3C_2 -25% NiCr の溶射

(U-2), (T-4) と同じパウダーで同様の溶射

(15) トップコートなし溶射例4 (C-4)

CoNiCrAlY (32% Ni 、21% Cr 、8% Al 、0.5% Y 、残部 Co の市販品) の溶射

(U-4) と同じパウダーで同様の溶射

【0034】封孔処理例 (化学成分は質量%)

(1) 封孔処理例1 (F-1)

主成分が6%重クロム酸水溶液を溶射皮膜に含浸後、450 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間加熱処理して封孔

(2) 封孔処理例2 (F-2)

主成分がエポキシ系樹脂の有機溶剤溶液を、刷毛塗り、含浸後、常温で2時間放置して封孔

(3) 封孔処理例3 (F-3)

封孔剤の無機化合物コロイド液が、 SiO_2 :30%、 Na_2O :0.5%残部水からなる溶液と、 Na_2O :10%、 SiO_2 :30%残部水からなる無機バインダー溶液とを質量比1:1で混合した封孔液を溶射皮膜に含浸後、450 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間加熱処理して封孔

(4) 封孔処理例4 (F-4)

主成分が嫌気硬化性アクリル系樹脂の有機溶剤溶液を刷毛塗り含浸後、常温で2時間放置してのち、80 $^{\circ}\text{C}$ に昇温、1時間保持

【0035】実施例1

溶融亜鉛に対する耐食性調査

溶融亜鉛浴中で使用するめっき用ロールの表面は、鋼板と接するため耐摩耗性があること、亜鉛に対する耐食性を必要とする。本発明皮膜の溶融亜鉛に対する耐食性を確認するために以下の試験を行った。基材 (材質: SUS316L、寸法30mm ϕ ×300mm) に、本発明例および比較例の皮膜を形成した。この場合トップコートの膜厚は50 μm 、また、ガラス質皮膜の厚みは100 μm とした。本発明例および比較例の試験片を450 $^{\circ}\text{C}$ 溶融亜鉛浴中に20日、40日、80日浸漬後取り出して、耐食性、皮膜剥離の有無を比較した。試験結果を表1に示す。No. 1および2は本発明例、No. 3~6は比較例である。

【0036】

【表1】

分類	No.	皮 膜 組 成			試験日数 (日)		
		ガラス質皮膜	溶射皮膜	封孔処理	20	40	80
本発明例	1	WC-12Co-30WB(U-1) SiO ₂ -ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ 系(G-1)	Cr ₂ O ₃ -20YCrO ₃ (T-3)	SiO ₂ 系コロイド液(F-3)	◎	◎	◎
	2	SiO ₂ 系ガラスコーティング剤 TX-800(G-4)	YCrO ₃ (C-1)	——	◎	◎	○
比較例	3	——	YCrO ₃ (C-1)	SiO ₂ 系コロイド液(F-3)	△	×	×
	4	——	WC-12Co-30WB(U-1) Cr ₂ O ₃ -20YCrO ₃ (T-3)	SiO ₂ 系コロイド液(F-3)	◎	○	△
	5	——	WC-12Co-30WB(U-1) YCrO ₃ (T-1)	SiO ₂ 系コロイド液(F-3)	◎	◎	△
	6	——	WC-12Co-30WB(C-1) YCrO ₃ (T-1)	——	○	△	×

註：化学成分数値は質量%

◎：健全 ○：一部ドロス付着あるが剥離なし
△：一部皮膜に剥離発生 ×：皮膜全面剥離

【0037】表1から、本発明の皮膜は従来技術による比較例より格段に優れていることがわかる。前記実施例は溶融亜鉛めっき浴に浸漬した結果であるが、溶融アルミニウムメッキ浴や、溶融亜鉛-50%アルミニウムメッキ浴に適用しても同様な結果が得られた。また、溶射皮膜形成後封孔処理をすることによって、寿命はさらに長くなることを確認した。

【0038】実施例2

希硫酸等の酸性水溶液に対する耐食性調査
各種プロセスロール（製紙用ロール、腐食液使用ライン

製鉄用ロール、化学薬品処理化学工業用ロール等）に対して、耐摩耗性と共に酸に対する耐食性が必要とされる。SS400基材、寸法50mm×30mm×5mmの試験片に、本発明例および比較例としての皮膜例を形成した。これら試験片を10質量%硫酸溶液に浸漬し、溶射皮膜が剥離するまでの日数を比較した。結果を表2に示す。No. 7～11は本発明例、No. 12～14は比較例である。

【0039】

【表2】

分類	No.	皮膜組成			試験時間(時間)					
		ガラス質皮膜	溶射皮膜	封孔処理	100	200	400	600	800	1000
本発明例	7	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(U-2) Al ₂ O ₃ ボキシル系溶射γ- TX-300(G-2)	YCrO ₃ (T-1)	—	○	○	○	○	○	×
	8	Al ₂ O ₃ ボキシル系溶射γ- TX-300(G-2)	Al ₂ O ₃ -10TiO ₂ (G-2)	—	○	○	○	×	—	—
	9	Al ₂ O ₃ ボキシル系溶射γ- TX-300(G-2)	YCrO ₃ (C-1)	—	○	○	○	○	×	—
	10	Al ₂ O ₃ ボキシル系溶射γ- TX-300(G-2)	ZrO ₂ -8Y ₂ O ₃ (U-4) Cr ₃ C ₂ +25NiCr(T-4)	—	○	○	○	×	—	—
	11	Al ₂ O ₃ ボキシル系溶射γ- TX-300(G-2)	YCrO ₃ (C-1)	フッリ樹脂系 (F-4)	○	○	○	○	○	○
比較例	12	—	Ni-Al(U-5) Al ₂ O ₃ -10TiO ₂ (T-2)	—	×	—	—	—	—	—
	13	—	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(U-2) YCrO ₃ (T-1)	—	○	×	—	—	—	—
	14	—	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(C-3)	フッリ樹脂系 (F-4)	○	○	×	—	—	—

註：化学成分値は質量%
○：健全 ×：皮膜剥離発生

【0040】この結果、皮膜が剥離するまでの日数は本発明のものが長くなっており、耐食性のよいことがわかる。比較例では、溶射皮膜が封孔処理で緻密化されていても、時間の経過とともに酸が徐々に浸透し基材のSS材が腐食して剥離が生ずるのに対し、本発明例のごとく下地にガラス質皮膜をコーティングすれば、複合効果により酸性水溶液の浸透が起こりにくくなるためである。

【0041】なお、同様のサンプルについて10質量%食塩水+0.3質量%酢酸水溶液による塩水噴霧試験を行った結果でも本発明例サンプルは耐久性が良好であった。溶射皮膜を形成したうえで封孔処理を行うとさらに寿命が長くなることも確かめられている。

【0042】実施例3

400℃以下の腐食性ガスに対する耐食性調査
400℃以下で比較的低温であるが、腐食性ガスに接触する部分でさらに耐摩耗性を要求されるために溶射を施す部材について、皮膜の耐食性を検討した。SS400基材、寸法50mm×30mm×5mmの試験片に、本発明例および比較例の皮膜例を形成した。これら試験片をCl₂ガス1000ppmを含むN₂雰囲気ガス中、350℃に加熱保持し、7日間、14日間、28日間、42日間、56日間経過後の表面状況を比較検討した。その結果を表3に示す。No. 15～18は本発明例、No. 19および20は比較例である。

【0043】

* * 【表3】

分類	No.	皮 膜 組 成			試 験 日 数 (日)				
		ガラス質皮膜	溶 射 皮 膜	封孔処理	7	14	28	42	56
本 発 明 例	15	珪酸塩シリコンポリマー系 TX-400(G-3)	ZrO ₂ -8Y ₂ O ₃ (U-4) Cr ₃ C ₂ +NiCr(T-4)	クロム酸系(F-1)	○	○	○	○	×
	16	珪酸塩シリコンポリマー系 TX-400(G-3)	YCrO ₃ (C-1)	—	○	○	○	×	—
	17	珪酸塩シリコンポリマー系 TX-400(G-3)	YCrO ₃ (C-1)	クロム酸系(F-1)	○	○	○	○	×
	18	Cr ₃ C ₂ +NiCr(U-2) 珪酸塩シリコンポリマー系 X-400(G-3)	YCrO ₃ (T-1)	—	○	○	○	○	×
比 較 例	19	—	Cr ₃ C ₂ +NiCr(C-3)	クロム酸系(F-1)	○	×	—	—	—
	20	—	Cr ₃ C ₂ +NiCr(U-2) YCrO ₃ (T-1)	—	○	×	—	—	—

註：化学成分数値は質量%
○：健全 ×：皮膜剝離発生

【0044】表3に示されるように、Cl₂ガスが存在する腐食性ガス中で加熱した場合でも、本発明例が長時間耐久性を保持できることがわかる。また、溶射皮膜形成後に適切な封孔剤で封孔処理をすると、さらに寿命が延びることも確認した。

【0045】実施例4 耐高電圧放電テスト

製鉄設備のうち、鋼板に電気めっきを行うラインのロールでは、鋼板通板時に耐摩耗性があっても絶縁性の

高いものが必要とされる箇所がある。そこで最表面にセラミックスを溶射することを前提に本発明の有効性を検討した。SS400基材、寸法50mm×30mm×5mmの試験片に、本発明例および比較例の皮膜例を形成し、皮膜の耐圧性を調べた。その結果を表4に示す。No. 21～24は本発明例、No. 25～27は比較例である。

【0046】

【表4】

分類	No.	皮 膜 組 成			耐放電電圧 (KV)
		ガラス質皮膜	溶射皮膜	封孔処理	
本 発 明 例	21	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(U-2) Al ₂ O ₃ エポキシ系ポリマー TX-300(G-2)(200μ厚)	YCrO ₃ (C-1) (100μ厚)	—	6
	22	Al ₂ O ₃ エポキシ系ポリマー TX-300(G-2)(200μ厚)	Al ₂ O ₃ -3TiO ₂ (U-6) Al ₂ O ₃ (100μ厚)(T-5)	エポキシ樹脂系 (F-2)	11
	23	Al ₂ O ₃ エポキシ系ポリマー TX-300(G-2)(300μ厚)	YCrO ₃ (100μ厚)(C-1)	—	7
	24	Al ₂ O ₃ エポキシ系ポリマー TX-300(G-2)(600μ厚)	Al ₂ O ₃ -3TiO ₂ (U-6) Al ₂ O ₃ (100μ厚)(T-5)	エポキシ樹脂系 (F-2)	16
比 較 例	25	—	Ni-Al(U-5) Al ₂ O ₃ (300μ厚)(T-5)	—	2
	26	—	Ni-Al(U-5) Al ₂ O ₃ (300μ厚)(T-5)	エポキシ樹脂系 (F-2)	6
	27	—	Ni-Al(U-5) Al ₂ O ₃ (600μ厚)(T-5)	エポキシ樹脂系 (F-2)	8

註：化学成分値は質量%

絶縁性の高いセラミックスはAl₂O₃であり、その溶射セラミックス皮膜があるが、溶射皮膜の場合には気孔があるためかなり低い電圧で放電が起こる。これに対し、表面に封孔処理を行うと耐電圧は多少上がるがその効果は大きくない。本発明例では下地に絶縁性の高いガラス質皮膜コーティングをしているので、その厚さを大きくすれば高い耐電圧性が得られることがわかる。溶射皮膜上への封孔処理はその耐電圧性効果がさらに大きく
30 なる。試験には、基材と皮膜面に接した電極間に電圧をかけ、放電が起こった場合の電圧で比較した。

【0047】実施例5

高温耐酸化性調査

空気中またはCO₂や水分の多い雰囲気中で600℃以上の比較的高温に加熱される部材で、耐摩耗性向上のた

め表面にセラミックスまたはサーメットを溶射する部材を対象に本発明の適用性を検討した。所に使用されて耐熱性が要求される場合についての調査

SUS304基材、寸法50mm×30mm×5mmtの試験片に、本発明例および比較例の皮膜を形成して、これら試験片を下記条件下で試験し、酸化剥離が発生するまでの時間を比較した。その結果を表5に示す。No. 28~32は本発明例、No. 33~35は比較例である。

ガス組成 O₂: 7% CO₂: 12% H₂O: 8% N₂: 残部

処理温度 800℃

【0048】

【表5】

分類	No.	皮 膜 組 成			800℃皮膜剥離までの時間 (時間)
		ガラス質皮膜	溶 射 皮 膜	封孔処理	
本 発 明 例	28	CoNiCrAlY(U-3) 耐熱用フリット(G-6)	ZrO ₂ -8Y ₂ O ₃ (U-4) Cr ₃ C ₂ -25NiCr(T-4)	——	35, 000
	29	Cr ₃ C ₂ -25NiCr(U-2) 耐熱用フリット(G-5)	YCrO ₃ (T-1)	——	35, 000
	30	Cr ₃ C ₂ -25NiCr(U-2) ポリチタノカルボシラン系(G-7)	YCrO ₃ (T-1)	——	40, 000
	31	CoNiCrAlY(U-3) 耐熱用フリット(G-6)	YCrO ₃ (T-1)	——	40, 000
比 較 例	32	CoNiCrAlY(U-3) 耐熱用フリット(G-6)	YCrO ₃ (T-1)	クロム酸系(F-1)	25, 000
	33	——	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(U-2) YCrO ₃ (T-1)	——	20, 000
	34	——	Cr ₃ C ₂ +25NiCr(C-3)	クロム酸系(F-1)	15, 000
	35	——	CoNiCrAlY(C-4)	——	15, 000

註：化学成分数値は質量%

【0049】表5の結果から、本発明による複合皮膜は、長時間雰囲気ガス中の使用に耐えることがわかる。また、溶射皮膜に適当な封孔処理を施すとさらに寿命が延びることもわかる。

【0050】実施例6

皮膜の密着強度調査

図1に示す25.4mmφ×50mmLのSS400基材製の試験体円形断面に、所定の溶射等の皮膜を形成し、もう一つの同型の基材の円形断面と図2に示すようにアラルダイトAT-1で接着して、これを引張試験機で引張りテストを行い、皮膜の密着強度(kg/cm²)を調べた。

No. 1

Cr₃C₂-25%NiCr(U-2)上に、ガラス質皮膜例2(G-2)のガラス皮膜を形成後、Al₂O₃-10%TiO₂(C-2)を溶射したもの

No. 2

前記No. 1のガラス皮膜を形成するにあたり、Al₂O₃を加えない液を使用し、形成されたガラス皮膜上にAl₂O₃-10%TiO₂(C-2)を溶射したもの

No. 3

Cr₃C₂-25%NiCr(U-2)上に、ガラス質皮膜例「耐高温ガス腐食用ガラスコーティングフリット」(G-4)のガラス皮膜を形成後、YCrO₃「トップコートなし溶射例1」(C-1)を溶射したもの

No. 4

Cr₃C₂-25%NiCr(U-2)上に、ガラス質

皮膜例「耐高温ガス腐食用ガラスコーティングフリット」(G-4)のガラス皮膜を形成するに際して、SiO₂粉末を加えない液のみにより皮膜を形成後、YCrO₃「トップコートなし溶射例1」(C-1)を溶射したものの試験結果は次のとおりであった。

【0051】

【表6】

No.	密着強度(kg/cm ²)	備考
1	2.8	本発明例
2	0.8	比較例
3	3.2	本発明例
4	1.6	比較例

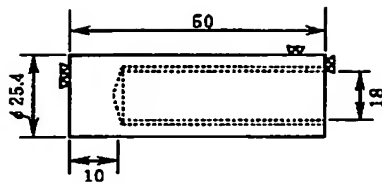
【0052】表6の結果から、本発明による複合皮膜は、基材に対する密着強度に優れていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

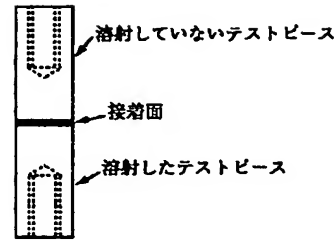
【図1】 本発明で形成される皮膜密着強度を測定するために使用する試験体の側面図である。

【図2】 皮膜密着強度を測定する試験体の状態を示す側面図である。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成12年3月13日(2000.3.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法およびその溶射皮膜を有する部材

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶射用の前加工をした基材表面に、ガラス質形成成分を溶解または懸濁した液(A液)を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または必要に応じて900℃以下の温度で焼成することにより下地ガラス質となる皮膜を形成し、該下地ガラス質用皮膜上に、前記A液にSiまたは金属の酸化物セラミックス粉末を、ガラス質皮膜形成後の皮膜体積比で5～80%の割合となる量で含有させた液(B液)を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または900℃以下の温度で焼成することにより皮膜を形成するか、または、基材表面上にはじめからA液にSiまたは金属の酸化物セラミックス粉末を、ガラス質皮膜形成後の皮膜体積比で5～80%の割合となる量で含有させた液(B液)を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または900℃以下の温度で焼成することにより皮膜を形成し、これらの皮膜上にSiおよびその他金属の酸化物からなるセラミックス皮膜形成材料を溶射し、貫通気孔のない複合皮膜を得ることを特徴とする貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項2】 セラミックス皮膜を溶射形成した最上層に、さらに単一金属または合金または金属とセラミックスからなるサーメットの溶射皮膜を形成して複合皮膜と

する請求項1記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項3】 ガラス質形成成分液塗布前の基材表面に、アンダーコートとして金属皮膜形成材料又はサーメット皮膜形成材料を溶射する請求項1または2記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項4】 ガラス質皮膜形成液の塗布、乾燥および焼成処理として、同種液を単独に繰り返し塗布含浸するか、または異種液を組み合わせることで繰り返し塗布含浸するか、あるいはこれに焼成処理を組み合わせることで繰り返し行う請求項1、2または3記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項5】 複合皮膜を形成後、有機系または無機系封孔剤液を塗布、乾燥硬化または焼成して封孔処理する請求項1ないし4のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項6】 下地ガラス質皮膜形成成分の塗布液(A液)が、ガラスライニング用の各種酸化物を形成する原料からなるもの、ガラスライニング用の各種酸化物を主成分とするもの、またはこれらを加熱し、ガラス化したのち粉碎し、微粉化した粉体を含み、ガラス質皮膜形成成分はガラス質100質量%、またはセラミックス、サーメット、金属または合金、天然鉱物または天然鉱物の加工物のいずれかの粉末を合計で70体積%以下塗布液(A液)中に含有し、さらに下地ガラス質皮膜の上に形成するガラス質成分の塗布液(B液)が、A液にSiまたは金属の酸化物セラミックス粉末を、ガラス質皮膜形成後の皮膜体積比で5～80%の割合となる量で含有させた液(B液)である請求項1ないし5のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項7】 下地ガラス質皮膜形成後のガラス質皮膜成分中の各種主成分酸化物が、 SiO_2 : 30～80モル%、 Al_2O_3 : 8モル%以下、 ZrO_2 : 10モル%以下、 TiO_2 : 15モル%以下、 B_2O_3 : 25モル%以下、 R_xO_y : 15～10モル%(ただしRはアルカリ金属、アルカリ土類金属、Cr、Pbのうち1種以上を、Oは酸素を示し、x、yは原子数を示す。)で

ある請求項1ないし6のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項8】 下地ガラス質皮膜形成の液（A液）が、金属アルコキシド等の有機金属化合物含有溶液または有機または無機金属ポリマーのどちらかを含有する溶液あるいはその両方を含む溶液またはこれらにセラミックス、サーメットまたは単一金属または合金または天然鉱物等の微細無機質粉末を70体積%以下含有させた液であり、さらにその上にコーティングするB液がそのA液にSiまたは金属の酸化物セラミックス粉末を、ガラス質皮膜形成後の皮膜体積比で5～80%の割合となる量で含有させた液（B液）である請求項1ないし5のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項9】 形成されたガラス質皮膜の厚さが5～500μmである請求項1ないし8のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項10】 ガラス質皮膜形成後、上盛りするSiおよびその他金属の酸化物からなるセラミックス皮膜が、 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ 、 CaO--SiO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ 、 Cr_2O_3 のいずれかであるもの、またはそれが95質量%以上の主成分であるもの、 Al 、 Ti 、 Cr 、 Fe の内の1種以上とSc、Yおよび希土類金属の1種以上とからなる複酸化物からなるもの、前記複酸化物を5質量%以上含有し残部は \blacksquare の酸化物からなり、その他不可避不純物よりなる請求項1ないし9のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項11】 ガラス質形成成分液塗布前の基材表面に溶射するアンダーコート用皮膜材料主成分が、 Ni 、 Cr 、 Co 、 Al 、 Y 、 Fe の内の1種以上からなる単一金属または合金、またはこれら単一金属または合金と Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Cr_3C_2 、 WC 、 ZrB_2 、 WB 、 CrB_2 の1種以上とからなるサーメット材料である請求項3ないし10のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項12】 セラミックス溶射層の上の最上層に溶射される皮膜形成材料主成分が、 Ni 、 Cr 、 Mo 、 Fe 、 Co 、 Mn 、 W 、 Y 、 Ti 、 Nb 、 Al の1種以上からなる単一金属または合金、または前記単一金属または合金と Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 WC 、 Cr_3C_2 、 NbC 、 WB 、 CrB_2 、 TiB_2 、 MoB 、 ZrB の1種以上と不可避不純物で構成されるサーメットである請求項2ないし11のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項13】 基材上に形成された全皮膜の厚さが合計20～700μmである請求項1ないし12のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項14】 下地ガラス質皮膜形成の液（A液）

が、有機金属ポリマーからなる液で、かつ有機金属ポリマーおよび無機金属ポリマーが化学的に結合した状態の液を主成分とし、これをコーティングしたのち、比較的低い温度で加熱するか、またはあらかじめ加えた硬化剤による常温での重合反応により一部の有機成分がセラミックスと化学的に結合した状態のガラス質皮膜が形成される請求項1ないし5または8ないし13のいずれかに記載の貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法。

【請求項15】 請求項1ないし14のいずれかにより形成された貫通気孔のない溶射皮膜を基材の表面に有することを特徴とする部材。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】c. 特表平7-502071公報（国際公開番号W092/22676）には、金属表面にガラス質エナメル被覆を施し、その上に高温時に微軟化する金属または合金層を吹き付け形成することが提案された。この方法はガラスエナメル被覆を施すことが目的で、その上に金属または合金の吹き付け層を設けて強度を確保しようとするものである。したがって、ガラスエナメル層に金属を密着させるため、ガラス質エナメル溶射層を、基材を高温にして吹き付けを行うこと、その後ピーニングを行うか、更にガラスエナメル質の第2被覆をすることで目的を達成しようとしていた。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、必要に応じてアンダーコートを設けた基材表面へSiまたは金属の酸化物セラミックス粉末がまじった緻密なガラス質皮膜を形成し、その表面にセラミックス溶射皮膜を形成して複合皮膜とするが有効であることを知見し、本発明を完成するに至った。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】前記の知見に基づいてなされた本発明は、溶射用の前加工をした基材表面に、ガラス質形成成分を溶解または懸濁した液（A液）を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または必要に応じて900℃以下の温度で焼成することにより下地ガラス質となる皮膜を

形成し、該下地ガラス質用皮膜上に、前記A液にSiまたは金属の酸化物セラミックス粉末を、ガラス質皮膜形成後の皮膜体積比で5～80%の割合となる量で含有させた液(B液)を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または900℃以下の温度で焼成することにより皮膜を形成するか、または、基材表面上にはじめからA液にSiまたは金属の酸化物セラミックス粉末を、ガラス質皮膜形成後の皮膜体積比で5～80%の割合となる量で含有させた液(B液)を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、常温乾燥または900℃以下の温度で焼成することにより皮膜を形成し、これらの皮膜上にSiおよびその他金属の酸化物からなるセラミックス皮膜形成材料を溶射し、貫通気孔のない複合皮膜を得ることを特徴とする貫通気孔のない溶射皮膜の形成方法を要旨としている。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の構成と作用を説明する。本発明においては、最外層のセラミックス皮膜溶射前に、基材表面にガラス質皮膜を形成するものであり、ガラス質形成原料を溶媒に溶かした溶液を使用し、刷毛塗り、噴霧機等でコーティングする。そして常温乾燥また

は必要に応じて900℃以下の温度で焼成する。さらにこのガラス質形成成分液(A液)にSiまたは金属の酸化物セラミックス粉末を、ガラス質皮膜形成後の皮膜体積比で5～80%の割合となる量で含有させた液(B液)を刷毛塗りまたは噴霧により塗布し、そして、それを必要に応じて乾燥し、焼成する。焼成手段としては、赤外線ランプ加熱、炉加熱、バーナー加熱等が使用でき、ガラス質の材料、被コーティング物の形状等により選択する。こうして形成されたガラス質皮膜は貫通気孔がなく、マイクロ割れのないものとすることができる。この場合、焼成温度はガラス形成材料によって変わってくるので、その材料に応じた温度を選択するが、900℃以下であって、ガラス質あるいは珪瑯質の皮膜は乾燥または加熱で脱溶媒処理される。また、溶融状態となった化学変化をして基材表面を貫通気孔のない、しかもこのあと溶射するセラミックスとも親和性の高い皮膜で覆うことができる。この場合皮膜厚さは後続の溶射処理により破壊されない程度であることが必要であり、薄すぎるとガラス質皮膜形成の意義がなくなるので好ましくは5～500μmとなるように処理する。とくに塗布による皮膜形成が貫通気孔がなく皮膜を薄くできると共に後盛り層との結合力を改善できることがわかった。5μm未満ではガラス質皮膜の効果がなく、500μmを超えると溶射時の加熱冷却による内部応力が増加し、皮膜破壊の傾向が大きくなる。

フロントページの続き

(72)発明者 津田 拓也
東京都中央区八重洲一丁目3番8号 日鉄
ハード株式会社内

(72)発明者 高野 吉郎
三重県松阪市小黒田町460-1 株式会社
タカヨシ内

Fターム(参考) 4K031 AA02 AB05 AB08 AB09 BA05
CB11 CB14 CB21 CB22 CB23
CB24 CB26 CB27 CB39 CB42
CB44 CB45 CB48 DA04 FA07
FA08